

УДК 544.543.678

Посвящается 80-летию профессора С.П. Габуды

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ЯМР ИССЛЕДОВАНИЕ
РАЗВЕТВЛЕННЫХ И НЕРАЗВЕТВЛЕННЫХ ФТОРПОЛИМЕРОВ****Л.Н. Игнатьева¹, В.М. Бузник²**¹*Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия*

E-mail: ignatieva@ich.dvo.ru

²*Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, Москва, Россия*

E-mail: bouzник@ngs.ru

Статья поступила 16 сентября 2015 г.

В работе показаны результаты квантово-химических расчетов ЯМР ^{19}F и ^{13}C спектров модельных фторуглеродных $\text{C}_n\text{F}_{2n+2}$ молекул в различной конфигурации и углеводородных цепочечных молекул. Обсуждаются возможности определения длины цепи, образования разветвлений, идентификация замещения водорода фтором при фторировании углеводородных парафинов и полимеров.

DOI: 10.15372/JSC20160507

Ключевые слова: квантово-химические расчеты, низкомолекулярные фторполимеры, спектры ЯМР ^{19}F и ^{13}C фторуглеродных молекул.

ВВЕДЕНИЕ

Вопросы происхождения химического строения твердотельных фторидов и выявления природы химических сдвигов ядерного магнитного резонанса занимали значительное место в исследовательской деятельности профессора С.П. Габуды [1–4]. Особое место среди твердотельных фторидов занимают фторполимеры, нашедшие в силу ряда уникальных свойств (химической инертности, рекордно низкого коэффициента трения, биосовместимости, широкого температурного диапазона эксплуатации от -269 до $+260$ °С, хороших диэлектрических показателей и др.) широкое применение в различных сферах. В этой связи в данном номере уместна подборка результатов квантово-химических расчетов химических сдвигов во фторполимерах. К настоящему времени имеются экспериментальные данные по химическим сдвигам (ХС) ЯМР ^{19}F политетрафторэтилена, наиболее широко используемого фторполимерного материала как в исходном, так и целом ряде его модифицированных форм, полученных облучением, комбинацией радиационной и механической обработок, пиролизом (ТГД-метод) и другими способами [5–10]. Согласно этим данным, промышленный политетрафторэтилен (ПТФЭ) характеризуется интенсивным сигналом ^{19}F от CF_2 с химическим сдвигом -122 м.д. (относительно CFCl_3). Интервал экспериментальных значений химических сдвигов фторуглеродных молекул, содержащих группу CF_2 , 100 – 140 м.д. [11]. В модифицированных образцах ПТФЭ благодаря анализу спектров ЯМР ^{19}F обнаружены новые группировки: концевые группы, CF_2 -группировки с отличным от первоначального окружением, боковые разветвления, предполагают перекрещивания цепей, дефекты внутри цепи [12–14]. Такие дефекты не только варьируют строение полимеров, но изменяют ряд макроскопических характеристик. Количество дефектов может быть незначительным, но их влияние на полимер может быть ощутимым. Однако строгая и адекватная интерпретация экспериментальных ХС сопряжена с рядом трудностей. В первую очередь

это связано с многообразием строения полимеров, их фазового состава, чувствительности к технологическим факторам получения фторполимеров. Даже если изменения фиксируются экспериментальными методами, интерпретация полученных данных сопряжена с определенными трудностями и в любом случае должна быть обоснована. Экспериментально сложна и оценка размеров макромолекул. В такой ситуации полезными, а в ряде случаев необходимыми становятся теоретические расчеты, в том числе химических сдвигов, основанных на квантово-химических подходах.

Сложность изучения фторполимеров заключается в том, что для них теоретические расчеты не всегда могут быть проведены с учетом всех факторов, формирующих строение и свойства материала. Например, ПТФЭ относится к высокомолекулярным системам с массой до миллиона единиц, корректные же расчеты возможны лишь для фрагментов, ограниченных несколькими десятками атомов. Однако ряд параметров, характеризующих строения небольших фрагментов макромолекул, остаются такими же, как в макромолекулах в целом, а потому результаты расчетов фрагментов могут быть применимы и к полимерным макромолекулам. Более того, в последнее время востребованы именно низкомолекулярные формы (теломеры, фторпарафины) [14—19]. В этом случае проблему однозначной и достоверной интерпретации эмпирических данных можно решить проведением квантово-химических расчетов геометрических и спектроскопических параметров (инфракрасные спектры (ИК), спектры комбинационного рассеяния (КР), спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР)) небольших макромолекул (несколько десятков атомов), из которых составлен полимер [20—23]. В научной литературе регулярно появляются работы по квантово-химическим расчетам фторполимерных систем [24—27], демонстрирующие реальные возможности и перспективы в этой области исследования фторполимеров.

В настоящей работе приведены результаты квантово-химических расчетов ЯМР спектров модельных фторуглеродных и углеводородных молекул, обсуждаются возможности определения длины цепи, образования разветвлений, идентификация замещения водорода фтором при фторировании углеводородных парафинов и полимеров.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Выбор метода расчета и оптимального базиса для конкретных задач определяется расчетами параметров тестовых молекул и сравнением с известными для них экспериментальными данными. К таким параметрам относятся энергии связей, конформация, геометрические параметры, частоты колебаний в ИК и КР спектрах, характеристики спектров ЯМР и других резонансных методов. Наиболее часто в практике квантово-химических расчетов фторуглеродных молекул используются два подхода: метод Хартри—Фока (HF) и метод теории функционала электронной плотности (DFT). Расчеты, проведенные в работах [25—27], показали, что значения длин связей C—H, C—F, C—C, C=C и C=O в молекулах, равно как и углов, вполне удовлетворительно описываются в рамках обоих методов (DFT B3LYP (базис 6-311+G(d))) и HF (базис 6-31G) дают ошибку ~1—5 %. Общепринятым является мнение, что для расчета энергетических параметров метод HF непригоден. Например, значение энергии связи C—F в молекуле CF₄ (293 кДж/моль), полученное методом HF, занижено по сравнению с экспериментальной величиной (484 кДж/моль) [28, 29], в то время как метод B3LYP (B3LYP, 6-311+G(d) базис) даже при использовании базиса 6-31G дает значения энергии связи C—F 493 кДж/моль и 476 кДж/моль, близкие к экспериментальному. Поэтому при расчете значения энергии диссоциации связи следует использовать метод DFT, однако в том случае, когда речь идет о сравнении энергетических характеристик, например, изменения энергий, разницы полных энергий в конформерах или энергий диссоциации связи в разных частях молекулы, оба метода дают одни и те же тенденции изменения и близкие результаты, хорошо согласующиеся с экспериментом. Это явилось обоснованием возможности использования метода HF для работ подобного рода, причем для больших молекул и со значительно меньшими затратами машинного времени.

Расчеты спектров ЯМР существенно облегчаются тем фактом, что в экспериментальных исследованиях обычно используются не абсолютные значения констант магнитного экраниро-

Рассчитанные и экспериментальные значения констант изотропной части тензора магнитного экранирования (σ_0 , м.д.) и химических сдвигов (δ , м.д.) молекул бензола и гексафторбензола

Метод	σ_0			$\delta_{\text{расч}}$	$\delta_{\text{эксп}}$	σ_0			$\delta_{\text{расч}}$	$\delta_{\text{эксп}}$
	ЯМР	ТМС	C ₆ H ₆	отн. ТМС		ЯМР	CFCl ₃	C ₆ F ₆	отн. CFCl ₃	
HF(6-31G)	¹³ C	208	76,5	131,5	130,9	¹⁹ F	222	377	155	162
DFT(6-311+G(d))	¹³ C	184	50,5	133,5	130,9	¹⁹ F	173	337	168	162

вания ядер, а их разности, что выражается в химическом сдвиге относительно стандартного соединения, например, тетраметилсилана (ТМС), гексафторбензола (C₆F₆), фтортрихлорметана (CFCl₃) и др. В этом случае требования к используемому методу расчета не столь жестки и даже метод HF дает приемлемые результаты [30] (табл. 1).

Расчеты выполнялись с использованием двух методов: HF (базис 6-31G) и DFT B3LYP (базис 6-311+G(d)). Ниже приведены значения ХС относительно CFCl₃.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Расчет ЯМР спектров неразветвленной молекулы C_nF_{2n+2}. Макромолекулы ПТФЭ, как известно [31], составлены из зигзагообразных цепей из фрагментов —CF₂—, сворачивающихся в спирали. Фрагмент такой цепи представлен на рис. 1.

Полученные расчетным путем значения длин связей С—С и С—F составляют 1,55 и 1,36 Å соответственно. Это хорошо совпадает с экспериментальными значениями длин связей в политетрафторэтилене [8, 22]. Значение двугранного угла СССС (характеристика угла сворачиваемости спирали), равное 163°, идентично экспериментальному значению [28]. Такую форму молекула принимает из-за большого ван-дер-ваальсова радиуса атомов фтора. Поворот каждой связи С—С на 17° увеличивает расстояние между атомами углерода, разделенными третьим углеродным атомом, тем самым уменьшая отталкивание между соседними атомами фтора. Выигрыш в энергии при отклонении от плоской конформации (с теми же длинами связей и валентными углами) составляет 24,2 кДж/моль при сохранении цепочечного строения расчетного конформера.

В работе [32] показано, что целый ряд характеристик, к которым относятся длины связей и значения частот в колебательных спектрах, начиная с числа фрагментов CF₂ > 5, не показывают заметной зависимости от длины молекулы. Для проверки этой ситуации в спектрах ЯМР нами выполнены расчеты цепочечных молекул C₃F₁₂, C₇F₁₆, C₁₀F₂₂, C₁₄F₃₀ и C₁₈F₃₈ (табл. 2).

Полное совпадение значений ХС для молекул CF₃(CF₂)₅CF₃—CF₃(CF₂)₁₆CF₃ как для сигналов ЯМР ¹⁹F, так и ЯМР ¹³C дает основание считать, что, начиная с semifрагментной молекулы, расчет будет давать адекватные результаты. Как видно из табл. 2, для цепочечных молекул CF₃(CF₂)_nCF₃ характерны значения ХС ЯМР ¹⁹F в области 118—120 м.д., соответствующие сигналам атомов фтора в CF₂-группах. Это укладывается в интервал экспериментальных значений химических сдвигов фторуглеродных молекул (группа CF₂ —100—140 м.д.) [11], хорошо совпадает с экспериментальным значением соответствующего сигнала в ПТФЭ (120—122 м.д.) [24] модифицированной формы политетрафторэтилена УПТФЭ—ФОРУМ и его низкомолекулярной фракции [7, 14]. Таким образом, значение химического сдвига ЯМР ¹⁹F CF₂-групп в цепочечных молекулах не зависит от длины цепи. Что касается расчетных значений химических сдвигов для терминальных CF₃-групп, то полученные расчетным путем значения 78 и 73 м.д.



Рис. 1. Модель молекулы C₁₄F₃₀

Т а б л и ц а 2

Значения химических сдвигов (δ , м.д.) ЯМР ^{19}F и ^{13}C молекул $\text{C}_n\text{F}_{2n+2}$

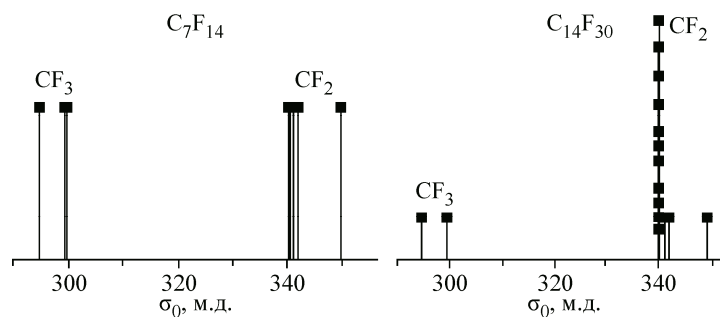
Группа	^{19}F отн. CFCl_3	^{13}C отн. CFCl_3	Молекула	Группа	^{19}F отн. CFCl_3	^{13}C отн. CFCl_3	Молекула
CF_3	77, 73	24	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$	$\text{CF}_2(2,9)$	120	32	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{12}\text{CF}_3$
$\text{CF}_2(2,4)^*$	119	25		CF_3	78, 73	24	
$\text{CF}_2(3)$	127	35		$\text{CF}_2(3-10)$	118	33	
CF_3		24	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$	$\text{CF}_2(1,12)$	127	34	
$\text{CF}_2(2,6)$	127	34		$\text{CF}_2(2,11)$	120	32	
$\text{CF}_2(3,5)$	120	34		CF_3	78, 73	24	
$\text{CF}_2(4)$	118	33	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_8\text{CF}_3$	$\text{CF}_2(3-14)$	118	33	
CF_3	78, 73	24		$\text{CF}_2(1,16)$	127	34	
$\text{CF}_2(3-6)$	118	33		$\text{CF}_2(2,15)$	120	32	
$\text{CF}_2(1,10)$	127	34					

* В скобках показаны номера атомов.

(из-за скручивания спирали атомы фтора в терминальных CF_3 -группах неэквивалентны) хорошо согласуются с экспериментальными значениями сигналов атомов фтора, наблюдаемых в ЯМР спектрах низкомолекулярных фракций ПТФЭ—ФОРУМ [16], полученных путем термической обработки материала. Как показано методом хромато-масс спектроскопии [16], фракция составлена из молекул $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{CF}_3$ ($n = 5—12$), и потому в спектрах ЯМР ^{19}F помимо сигналов, соответствующих сигналам CF_2 -групп, наблюдались линии при 77 м.д. Если расположить значения сигналов в ЯМР спектрах молекулы $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{CF}_3$ по областям, то в соответствии с проведенными расчетами CF_2 -группы в экспериментальном ЯМР спектре ПТФЭ будут характеризоваться сигналами вблизи 118—120 м.д. и 33—34 м.д. для ядер ^{19}F и ^{13}C соответственно. Для конформеров, состоящих из более коротких молекул, в ЯМР ^{19}F и ЯМР ^{13}C спектрах будут наблюдаться дополнительные сигналы вблизи 77 м.д. и 24 м.д. соответственно. Заметим, что по наличию и расположению сигналов атомов фтора в концевых группах были идентифицированы размеры и структура олигомеров низкомолекулярных фракций УПТФЭ—ФОРУМ [10, 21]. Современная аппаратура позволяет регистрировать сигналы ЯМР ^{13}C , и полученные для них расчетные данные могут оказаться полезными и, как следует из работы [26], даже более информативными, чем ЯМР ^{19}F .

Кроме появления сигналов, соответствующих концевым группам, экспериментальные спектры ЯМР молекул разной длины должны различаться и соотношением интенсивностей сигналов от CF_2 и концевых CF_3 групп (рис. 2).

На это указывают данные расчета (рис. 3), согласно которому соотношение интенсивностей сигналов, относящихся к CF_3 и CF_2 , хорошо описывается линейной зависимостью. Разуме-

Рис. 2. Расчетные спектры ЯМР ^{19}F молекул $\text{C}_n\text{F}_{2n+2}$

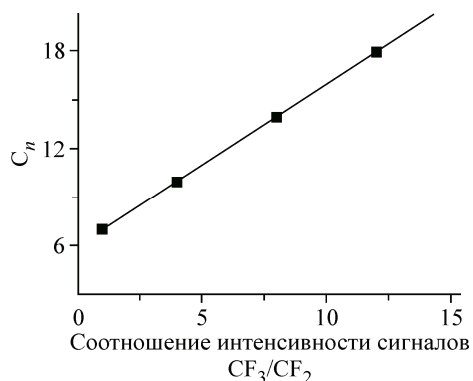


Рис. 3. Зависимость интенсивностей линий от длины молекулы

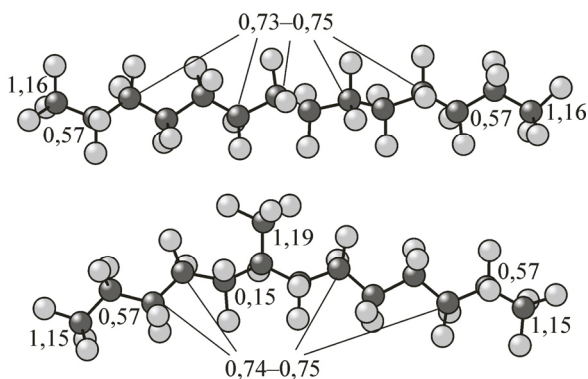


Рис. 4. Значения зарядов (по Малликену) на атомах углерода в неразветвленной и разветвленной конфигурациях молекулы $C_{14}F_{30}$

ется, что полученной зависимостью можно пользоваться только на качественном уровне, поскольку имеет место расщепление сигналов, обусловленное различием электронной плотности на атомах, расположенных в различных местах цепи (в центральной части, вблизи концевых групп).

Идентификация разветвлений методом ЯМР. Метод ЯМР оказывается удобным для идентификации боковых группировок в цепи ПТФЭ. Расчетным путем в работе [14] получены значения сигналов в ЯМР¹⁹F спектрах цепочечной молекулы $C_{10}F_{22}$ и той же молекулы с боковыми трифторметильными группами. В продолжение проводимой работы были выполнены расчеты спектров ЯМР¹⁹F и ЯМР¹³C молекулы $C_{14}F_{30}$ [26] в различных конфигурациях: неразветвленной цепи, цепи с различным числом и расположением боковых CF_3 -групп и разветвленной молекулы, образованной из двух перекрещивающихся цепей.

По данным расчетов заряды атомов углерода в концевой и боковой CF_3 -группах и группах CF_2 внутри цепи заметно различаются (рис. 4), поэтому спектры ЯМР ¹³C так же, как ЯМР ¹⁹F, должны быть чувствительны к появлению боковых разветвлений. На рис. 5 представлены рассчитанные модели и усредненные (имеется в виду область близко расположенных сигналов) значения химических сдвигов ЯМР ¹⁹F и ЯМР ¹³C (относительно $CFCl_3$). Приведенные значения дают основания полагать, что в MAS ЯМР ¹⁹F и ¹³C спектрах сигналы атомов фтора и углерода концевых CF_3 , боковых CF_3 и внутрицепочечных CF_2 -групп могут быть идентифицированы. Согласно данным выполненного расчета, появление боковой CF_3 -группы в цепи полимера характеризуется наличием в спектрах ЯМР ¹⁹F сигналов в области 67 и 178 м.д. (относительно $CFCl_3$). Эти сигналы относятся к сигналам атомов фтора в боковых CF_3 и C—F-группах соответственно. В спектрах ЯМР¹⁹F неразветвленной конфигурации таких сигналов нет. В спектре ЯМР ¹³C разветвленной конфигурации появляется сигнал 51 м.д., соответствующий сигналу атома углерода в C—F-группе.

Как видно из рис. 5, если ориентироваться только на области расположения сигналов, данная конформация может быть спутана с конформацией, составленной из перекрещивающихся цепей. Расчетные химические сдвиги $\delta_\chi(CF)_{cr}$ 45 и 69 м.д. атомов углерода в конфигурациях перекрещивания и сшивки цепей (C_{cr}) близки к значению сигнала $\delta_\chi(CF)_b$, соответствующему атому углерода боковой CF_3 -группы. По данным расчетов [26], конфигурация перекрещивающихся цепей не является предпочтительной, но возможна.

Различия сигналов ЯМР ¹⁹F и ЯМР ¹³C атомов боковой трифторметильной группы и сшивки цепей невелики, но конформации можно различить по ширине наблюдаемых полос, обусловленной возрастанием числа неэквивалентных групп вследствие снятия вырождения и соответственно увеличением числа сигналов (рис. 6).

Фторирование углеводородного полимера. Одним из способов получения низкомолекулярных фторполимерных систем является фторирование углеводородных материалов, таких

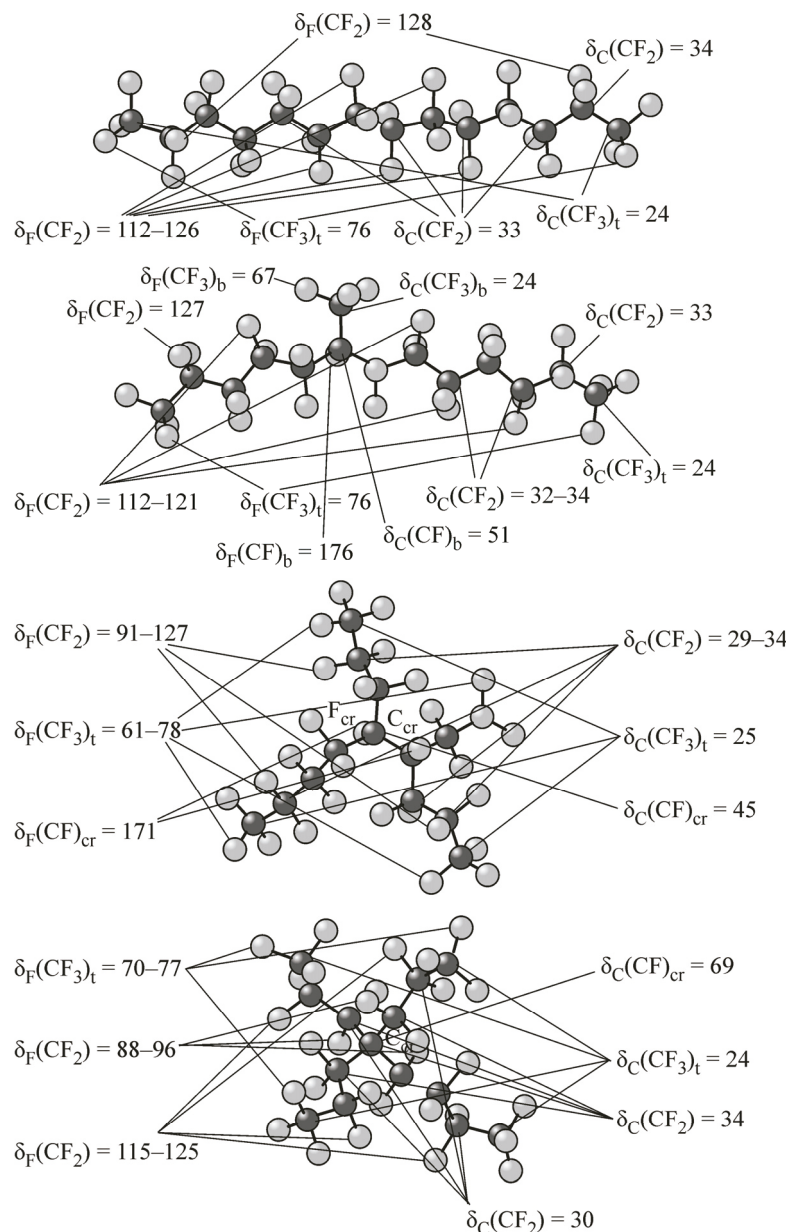


Рис. 5. Рассчитанные модели и значения ХС $\text{C}_{14}\text{F}_{30}$ ЯМР ^{19}F и ЯМР ^{13}C в молекуле $\text{C}_{14}\text{F}_{30}$ с различными конфигурациями

как парафин или низкомолекулярный полиэтилен [10]. Квантово-химические расчеты ЯМР спектров могут помочь в интерпретации экспериментальных данных, которые обычно используются для контроля процесса получения таким способом образцов. Процесс фторирования углеводородного материала мы рассмотрим на модельной молекуле $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ с последовательным замещением атомов водорода на фтор.

Замещение может проходить по двум каналам: замещением атома водорода фтором на конце (рис. 7, 1) и внутри цепи (см. рис. 7, 2). По данным расчета реакции: $\text{C}_{10}\text{H}_{22} \rightarrow \text{CH}_2 + \text{H}$ энергия связи протона в концевой группировке составляет 374 кДж/моль, в то время как соответствующая величина для внутрицепочечного протона — 362 кДж/моль. Следовательно, предпочтительнее замещение внутрицепочечных протонов, и энергетически более выгодной для фрагмента $\text{C}_{10}\text{FH}_{21}$ будет конформация с замещением внутри цепи. Это действительно так: полная энергия конфигурации молекулы $\text{C}_{10}\text{FH}_{21}$ с внутрицепочечным замещением составляет

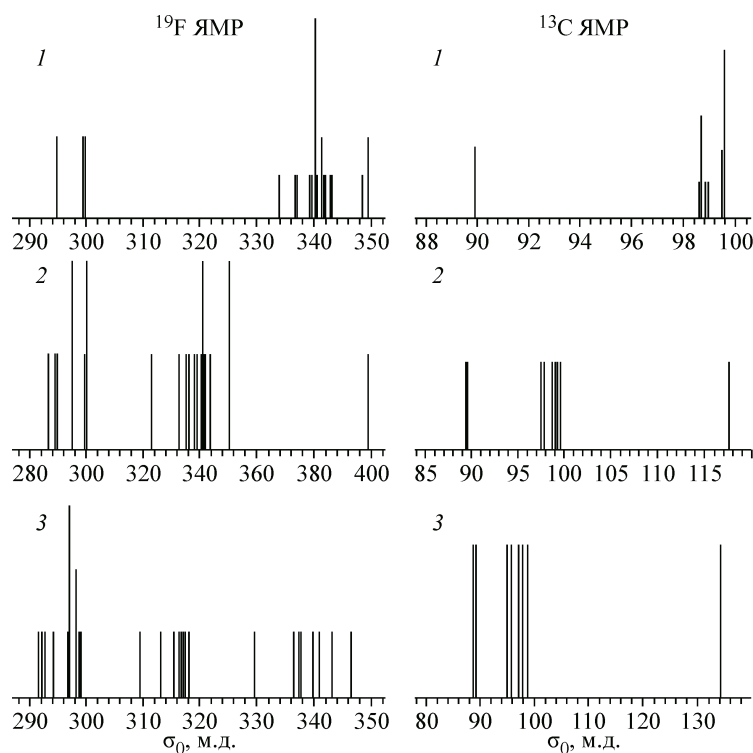


Рис. 6. Спектры ЯМР ^{19}F и ^{13}C модельных молекул $\text{C}_{14}\text{F}_{30}$: неразветвленная конфигурация (1), конфигурация с одной боковой группой (2), конфигурация перекрещивающихся цепей (3)

–490,179 ат. ед., при концевом замещении –490,170 ат. ед., (т.е. на 23,6 кДж/моль выше). При дальнейшем фторировании — возрастании замещений в цепи вариabельность замещения увеличивается. Фтор может замещать второй протон в концевой группировке, принадлежать одному или разным атомам углерода в цепи. Расчеты различных конфигураций модельной молекулы $\text{C}_{10}\text{F}_2\text{H}_{20}$ показали, что энергетически наиболее выгодной будет конфигурация с внутрицепочечным замещением, причем оба атома фтора принадлежат одному углероду. Причины этого связаны с особенностями перераспределения электронной плотности в цепи, следствием которой являются различия (хотя и незначительные ~8,4 кДж/моль) в энергиях связи протонов в группировках H—C—F и H—C—H . Согласно расчетам, энергия связи протона в группировке H—C—F в молекуле $\text{C}_{10}\text{FH}_{21}$ составляет 354 кДж/моль, в то время как в группировке H—C—H — 362 кДж/моль. Кроме того, такая конфигурация характеризуется самым низким искажением остова углеродной цепи.

Поскольку основной причиной изменения параметров молекул при замещении протонов атомами фтора является перераспределение электронной плотности в цепи, то разумно предположить, что химические сдвиги спектральных линий ЯМР ^{19}F и ЯМР ^{13}C будут чувствительны к процессу фторирования. Выполненный расчет показал, что в спектре ЯМР ^{19}F молекулы $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{F}$ появляется единичный сигнал при 202 м.д., а в спектре ЯМР ^{13}C появляется новая линия 51 м.д., соответствующая углероду, связанному с атомом фтора. Замещение протона на конце

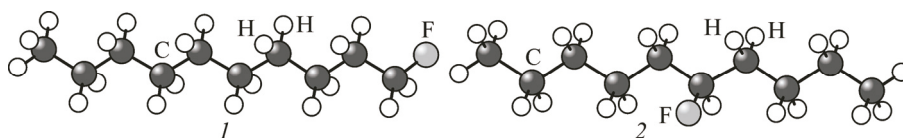

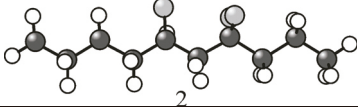
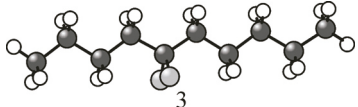
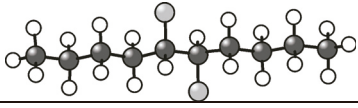
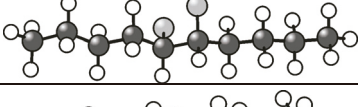
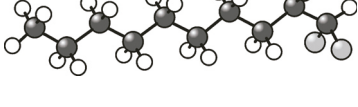


Рис. 7. Рассчитанные модели молекулы $\text{C}_{10}\text{FH}_{21}$

Т а б л и ц а 3

Значения констант экранирования (σ_0 , м.д.)* и диэдрических углов (Θ , град.) молекулы $C_{10}F_2H_{20}$

Молекула	ЯМР ^{19}F	ЯМР ^{13}C	ЯМР 1H	Θ	Конфигурация
$C_{10}F_2H_{20}$	427,56 427,71	120,83 170—195	28,63 32	-178,4	
$C_{10}F_2H_{20}$	411,44 423,34	119,84 120,44 170—195	29,0 32	-174,2	
$C_{10}F_2H_{20}$	346,80 346,82	85,89 170—195	31,38 32	-179,9	
$C_{10}F_2H_{20}$	433,94	118 177—193	29,5 32	179,6	
$C_{10}F_2H_{20}$	435,23	117 178—193	29,5 32	166,2	
$C_{10}F_2H_{20}$	354,76	94, 73 176—193	28 32	179,9	

* В связи с анализом сигналов ЯМР ^{19}F , ЯМР ^{13}C и ЯМР 1H использованы значения констант экранирования (σ_0), а не ХС относительно $CFCl_3$ (δ).

цепи (в CH_3 -группе) сопровождается смещением сигналов ЯМР ^{19}F и ЯМР ^{13}C до 222 и 64 м.д. соответственно.

По спектрам ЯМР наиболее устойчивую конфигурацию молекулы $C_{10}F_2H_{20}$ нетрудно идентифицировать: конфигурация характеризуется присутствием сигналов с наиболее низкими значениями константы экранирования, отнесенными к сигналам для атомов фтора и связанного с ними атома углерода (табл. 3). Полученные значения близки к таковым для фторуглеродной цепи, составленной из фрагментов CF_2 .

В частности, по расчетным данным молекулы $C_{13}F_{28}$ константы экранирования σ_0 атомов фтора располагаются в области 340—344 м.д., а углерода — 98 м.д. Дальнейшее фторирование молекулы $C_{10}F_2H_{20}$ будет сопровождаться увеличением числа сигналов в спектрах и ЯМР ^{19}F и ЯМР ^{13}C . Это связано с тем, что экранирование соответствующих атомов в группировках CF_2 и CHF существенно различается (см. табл. 3, рис. 8). В том случае, если при неполном фторировании в цепи происходит формирование только CF_2 -групп, а это, как показано выше, пред-

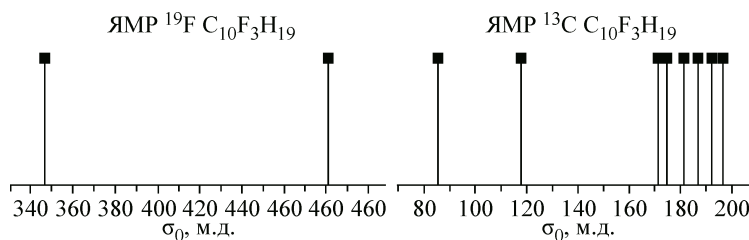


Рис. 8. Расчетные сигналы ЯМР ^{19}F и ЯМР ^{13}C молекулы $C_{10}F_3H_{19}$

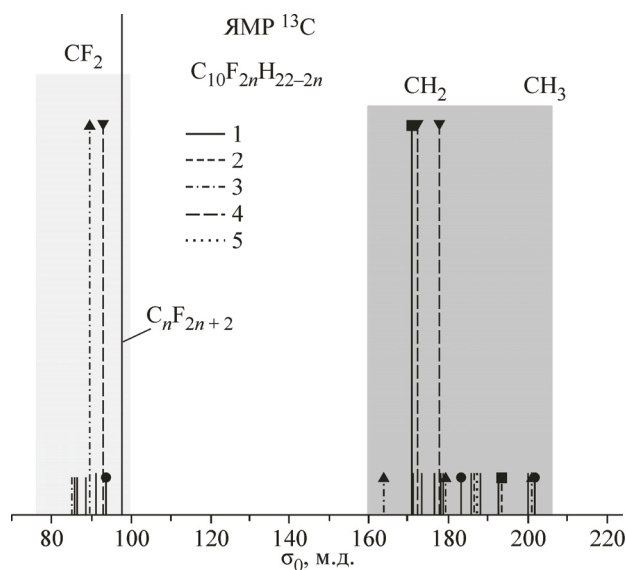


Рис. 9. Расчетные спектры ЯМР ^{13}C молекул $\text{C}_{10}\text{F}_{2n}\text{H}_{22-2n}$

почтительно, спектр ЯМР ^{19}F также характеризуется группой близко расположенных сигналов в области 339—349 м.д.

Заметные различия между полным и неполным фторированием цепи наблюдаются в ЯМР ^{13}C спектре (рис. 9), поскольку атомам углерода в CH_2 -группах соответствуют сигналы в области 170—200 м.д. (см. рис. 8), в группах CHF — 117 м.д. (см. табл. 3), а в CF_2 -группах — вблизи 80 м.д. Сигналов области 170—200 и 117 м.д. в ЯМР ^{13}C спектрах цепей $\text{C}_n\text{F}_{2n+2}$ нет.

При полном фторировании в ЯМР ^{19}F спектрах (в области 339—341 м.д.) наблюда-

ется интенсивный сигнал, который соответствует сигналам фтора в CF_2 -группах. И, как показано выше, в случае полного фторирования короткоцепочечного олигомера (см. рис. 3) можно обнаружить сигналы от атомов фтора концевых CF_3 -групп (294—299 м.д. согласно расчетным данным). Это согласуется с экспериментальными данными для низкомолекулярной фракции политетрафторэтилена, где такие сигналы действительно обнаружены [14]. Вполне ожидаемо, что при неполном фторировании цепи в спектре ЯМР ^1H будут наблюдаться сигналы протонов (вблизи 32 м.д.), причем, по данным расчетов, сигнал будет тем уже, чем выше степень фторирования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании результатов квантово-химических расчетов модельных фторуглеродных молекул $\text{C}_n\text{F}_{2n+2}$ в различной конфигурации показаны возможности определения длины цепи, образования боковых трифторметильных групп, разветвлений и сшивки цепей по спектрам ЯМР ^{19}F и ЯМР ^{13}C низкомолекулярных фторполимеров. По данным расчетов углеводородных не полностью фторированных цепочечных молекул выявлены предпочтительные конфигурации фторзамещения парафинов и перспективность использования данных ЯМР ^{19}F и ЯМР ^{13}C для идентификации замещения водорода фтором и получения информации о степени фторирования.

Работа выполнена при финансовой поддержке бюджетной темы 0265-2014-0001 и гранта ДВ № 15-И-3-019.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гагаринский Ю.В., Габуда С.П. // Журн. структур. химии. — 1970. — **11**, № 5. — С. 955 — 976.
2. Габуда С.П., Кавун В.Я., Козлова С.Г., Терских В.В. // Координац. химия. — 2003. — **29**, № 1. — С. 3 — 7.
3. Габуда С.П., Козлова С.Г., Лундин А.Г. // Успехи физ. наук. — 2011. — **181**, № 5. — С. 521 — 541.
4. Габуда С.П., Козлова С.Г., Цветников А.К. // Журн. структур. химии. — 2003. — **44**, № 6. — С. 1152 — 1155.
5. Lappan U., Gebler U., Lunkwitz K. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. — 1999. — **B151**. — P. 222 — 226.
6. Scheler U. // Solid State Nuclear Magnetic Resonance. — 1998. — **12**. — P. 9 — 13.
7. Игнатъева Л.Н., Цветников А.К., Лившиц А.Н., Салдин В.И., Бузник В.М. // Журн. структур. химии. — 2002. — **43**, № 1. — С. 69 — 73.
8. Fuchs V., Scheler U. // Macromolecules. — 2000. — **33**, N 1. — P. 120 — 124.
9. Бузник В.М., Гришин М.В., Вотилов Ю.Е., Игнатъева Л.Н., Терехов А.С., Слободюк А.Б. // Перспективные материалы. — 2010. — № 1. — С. 63 — 67.
10. Харитонов А.П., Логинов Б.А. // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). — 2008. — **LI**, № 3. — С. 106 — 111.

11. Эмсли Дж., Финей Дж., Сатклиф Л. Спектроскопия ЯМР высокого разрешения. – М.: Мир, 1968. – Т. 1.
12. Cleason K.K., Hill D.J.T., Lan K.K.S., Mohajerani S., Whittaker A.K. // Nucl. Instrum. Meth. – 2001. – **B185**. – P. 83 – 87.
13. Oshima A., Ikeda S., Kato H., Tabata Y. // Rad. Phys. Chem. – 2001. – **62**. – P. 39 – 45.
14. Ignatieva L.N., Gorbenko O.M., Kuryavii V.G., Sukhoverkhov S.V., Slobodyuk A.B., Bouzник V.M. // Macromolecules. – 2011. – **1**. – С. 5 – 11.
15. Бузник В.М. // Российские нанотехнологии. – 2009. – **4**, № 11. – **12**. – С. 35 – 41.
16. Ignatieva L.N., Gorbenko O.M., Kuryavii V.G., Savchenko N.N., Pavlov A.D., Mashtalyar D.V., Bouzник V.M. // J. Fluor. Chem. – 2013. – **156**. – P. 246 – 252.
17. Бузник В.М., Игнатъева Л.Н., Кайдалова Т.А., Ким И.П., Кирюхин Д.П., Меркулов Е.Г., Ольхов Ю.А., Савченко Н.Н., Слободюк А.В. // Высокомолекул. соед. – 2008. – **50**, № 9. – С. 1641 – 1647.
18. Ignatieva L., Kuryavii V., Tsvetnikov A., Pyatov S., Polyshchuk S., Bouzник V. // J. Phys. Chem. Solids. – 2007. – **68**, 5-6. – P. 1106 – 1111.
19. Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А., Бузник В.М. // Высокомолекул. соед. – 2013. – **A55**, № 11. – С. 1321 – 1332.
20. Smith G.D., Laffe R.L., Yoon D.Y. // Micromolecules. – 1995. – **28**. – P. 5804 – 5810.
21. Chen K.H., Walker G.A., Allinger N.I. // J. Mol. Struct. (Theochem). – 1999. – **490**. – P. 97 – 107.
22. Napolitano R., Puccariello R., Villani V. // Macromol. Chem. – 1990. – **191**. – P. 2755 – 2765.
23. Rothlisberger U., Laasonen K., Klein M.L., Sprik M. // J. Chem. Phys. – 1996. – **104**, N 10. – P. 3692 – 3700.
24. Bouzник V.M., Gabuda S.P., Kozlova S.G., Ignatieva L.N. // J. Struct. Chem. – 2005. – **46**. – P. 90 – 95.
25. Ignatieva L.N., Bouzник V.M. // J. Fluor. Chem. – 2011. – **132**. – P. 724 – 731.
26. Ignatieva L.N., Bouzник V.M. // J. Fluor. Chem. – 2012. – **144**. – P. 17 – 23.
27. Игнатъева Л.Н., Бузник В.М. // Журн. физ. химии. – 2005. – **79**, № 9. – С. 1631 – 1638.
28. Панишин Ю.А., Малкевич С.Г., Дунаевская Ц.С. Фторпласты: Химия, 1978.
29. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Под ред. В.Н. Кондратьева. – М.: Наука, 1974.
30. Foresman J.F., Frisch E. Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods. – Gaussian, Inc. USA, 1996.
31. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. – М.: Химия, 1976.
32. Ignatieva L.N., Beloliptsev A.Yu., Kozlova S.G., Bouzник V.M. // Zh. Struct. Khimii. – 2004. – **45**, N 4. – P. 631 – 642.